

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EPO - DG 1

27. 01. 2005

(76)

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

EP/04/14748

Aktenzeichen:

103 61 878.3

Anmeldetag:

19. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber:

AMI Agrolinz Melamine International GmbH,
Linz/AT

Bezeichnung:

Flammschutzmischung für lignocellulose Ver-
bundstoffe

IPC:

C 09 K, B 27 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Januar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Brosig

Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe

Die Erfindung betrifft eine Flammschutzmischung, insbesondere eine:

- 5 Flammschutzmischung für lignocellulösische Verbundstoffe, Verfahren zu deren Herstellung, Formmassen zur Herstellung von flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffen sowie deren Anwendung.

- 10 Die Verwendung von Borsäure und deren Salzen (US 2002 011 593 A; GB 2 208 150 A1, WO 9913022 A1, US 6 306 317 A) sowie von Melaminharzen (PL 175 517 A) zur Flammschutzausrüstung von Holz ist bekannt. Von Nachteil ist die partielle Auswaschbarkeit der Flammschutzmittel bei Wasserkontakt.

- 15 Bekannt ist weiterhin, Formaldehydharze wie Harnstoff-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Formaldehyd-Harze in Kombination mit Glasfasern als Trägermaterialien zur Flammschutzausrüstung von Polyolefinen wie Polyethylen oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EP 0 219 024 A2) oder Polybutylenterephthalat (JP 2000 80 253 A) einzusetzen. Flammschutzmittelmischungen aus Phosphaten und Aminoplasten, die auf Polypropylenfasern als Trägermaterial aufgebracht sind, werden in DE 23 14 996 A1 beschrieben. Bekannt sind ebenfalls
- 20 Flammschutzmaterialien aus aromatischen Polyamidfasern (EP 1 253 236 A1, US 4 162 275 A) oder Polyesterfasern (DE 21 28 691 A1), die mit vernetzbaren Melaminharzen getränkt sind. Als Trägermaterial für die Fixierung von Melaminharzen werden ebenfalls Schichtsilikate (JP 09 227 119 A, US 5 853 886
- 25 A), Talkum (CA 2 000 472 A) und Ton (US 3 912 532 A) beschrieben. Diese trägerfixierten Melaminharze sind jedoch wegen der eingeschränkten Kompatibilität des Trägermaterials mit lignocellulosischen Stoffen als Flammschutzmittel für lignocellulosische Verbundstoffe ungeeignet.

- 30 Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe bereitzustellen, die eine hohe Resistenz gegen Auswaschbarkeit der Flammschutzmittel bei Wasserkontakt besitzt und einen zuverlässigen Flammschutz in lignocellulosischen Verbundstoffen bewirkt.

Die Aufgabe der Erfindung wurde durch eine Flammenschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe gelöst, wobei die Flammenschutzmischung erfindungsgemäß 60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosische Stoffe und 40 bis 10 Masse% eines an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammenschutzmittelkonzentrats, bestehend aus 16 bis 60 Masse% Flammenschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, 16 bis 75 Masse% Melaminharzen enthalten, und wobei die Flammenschutzmittel chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammenschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert vorliegen.

Mit Vorteil weist das an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierte Flammenschutzmittelkonzentrat, bestehend aus 16 bis 60 Masse% Flammenschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und 16 bis 75 Masse% Melaminharzen, zusätzlich bis zu 50 Masse% Synergisten und/oder bis zu 0 bis 25 Masse% weitere Additive auf.

Unter dem Begriff „trägerfixiert“ ist zu verstehen, dass durch die endgültige Aushärtung der Melaminharze die Flammenschutzmittelkonzentrate an und/oder in der lignocellulosischen Trägersubstanz fixiert werden.

Bevorzugt sind die in der Flammenschutzmischung enthaltenen partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe Späne, Fasern und/oder Granulatpartikel aus Nadel- und/oder Laubhölzern, Regeneratcellulosefasern, Papierfasern, Baumwollfasern und/oder Bastfasern aus Flachs, Hanf, Jute, Ramie, Sisal oder Kenaf. Die partikelförmigen lignocellulosischen Stoffe besitzen bevorzugt einen mittleren Durchmesser von 0,05 bis 2 mm. Faserförmige lignocellulosische Stoffe haben bevorzugt einen mittleren Durchmesser von 0,02 bis 2 mm und eine mittlere Faserlänge von 3 bis 35 mm.

Beispiele für die in der Flammenschutzmischung enthaltenen Melaminharze sind Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C_1 - C_{10} -Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C_1 - C_{10} -Aldehyd 1 : 1 bis 1 : 6 sowie deren partiellen Veretherungsprodukte mit C_1 - C_{10} -Alkoholen, wobei die Melaminderivate bevorzugt Ammelin, Ammelid, Acetoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin, und die C_1 - C_{10} -Aldehyde bevorzugt Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Furfural, Glyoxal und/oder Glutaraldehyd, sind. Die Melaminharze können ebenfalls 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin und Melaminderivaten, Harnstoff enthalten.

Die in der Flammenschutzmischung enthaltenen Melaminharze sind bevorzugt partiell oder vollständig mit C_1 - C_{18} -Monoalkoholen, Dialkoholen und/oder Polyalkoholen veretherte Polykondensate aus Melamin und C_1 - C_8 -Aldehyden, besonders bevorzugt aus Melamin und Formaldehyd.

Besonders bevorzugt sind die Melaminharze höhermolekulare Melaminharzether mit Molmassenzahlenmitteln von 500 bis 50000.

Die in der Flammenschutzmischung enthaltenen Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze sind bevorzugt Borsäure, Metaborsäure, Natriumtetraborat, Natriumoctaborat und/oder Ammoniumpentaborat, wobei das Molverhältnis $B_2O_3 : Na_2O$ 1 : 0 bis 2 : 1 beträgt.

Bevorzugt sind die in der Flammenschutzmischung enthaltenen Synergisten Harnstoff, Melamin, Melamincyanurat, nichtveretherte Melaminharzvorkondensate, partiell veretherte Melaminharzvorkondensate, Cyanursäure, und/oder Phosphorsalze vom Typ Natriumphosphate, Monoammoniumphosphate und/oder Ammoniumpolyphosphate, wobei der Anteil der Phosphorsalze, bezogen auf die Gesamtsumme der Synergisten, 0 bis 60 Masse% beträgt. Zur Herabsetzung der Auswaschbarkeit und besseren Verträglichkeit mit den anderen Komponenten werden die Phosphorsalze bevorzugt Melaminharz-verkapselt eingesetzt.

Die in der Flammenschutzmischung enthaltenen weiteren Additive sind bevorzugt Hydrophobierungsmittel, Imprägnierhilfsmittel und/oder Fixierhilfsmittel für Flammenschutzmittel.

- 5 Beispiele für Hydrophobierungsmittel, die in der Flammenschutzmischung enthalten sein können, sind organische Siliciumverbindungen vom Typ Organosilane, Organosiloxane, Organosilane, Organoaminosilane, Amino-endgruppen- oder Hydroxyendgruppen-terminierte Polyorganosiloxane; Oberflächen-fluorierte SiO_2 -Nanopartikel, Polytetrafluorethylen-Nanopartikel und/oder Imidgruppen
- 10 enthaltende Copolymere von ethylenisch ungesättigten C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydriden.

Beispiele für Imprägnierhilfsmittel, die in der Flammenschutzmischung enthalten sein können, sind Methylcellulose, Oxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose.

15

Beispiele für Fixierhilfsmittel für Flammenschutzmittel, die in der Flammschutzmischung enthalten sein können, sind methyliertes Melamin und methyliertes Acetoguanamin.

- 20 Schwer entflammable lignocellulosische Verbundstoffe, insbesondere Flammschutzmischungen, können erfindungsgemäß nach einem Flüssigimprägnierverfahren, einem Schmelzeimprägnierverfahren und einem Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren hergestellt werden.

- 25 Beim Flüssigimprägnierverfahren zur Herstellung der Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe werden erfindungsgemäß 60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosischen Stoffen und 40 bis 10 Masse% eines an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammenschutzmittelkonzentrats, bestehend aus 16 bis 60
- 30 Masse% Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, 16 bis 75 Masse% Melaminharzen, 0 bis 50 Masse% Synergisten und 0 bis 25 Masse% weiteren Additiven, wobei, die Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder

deren Salze chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammenschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert vorliegen, dadurch hergestellt, indem die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen mit Lösungen oder Dispersionen von Flammenschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert werden, und die mit Flammenschutzmittelkonzentraten imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C unter partieller Aushärtung der Melaminharzen getrocknet werden.

Die Herstellung erfolgt bevorzugt dadurch, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen

- entweder mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, die die Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und gegebenenfalls Synergisten gelöst oder dispergiert enthalten,
- oder mit Lösungen oder Dispersionen der Synergisten, und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, die die Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze gelöst oder dispergiert enthalten,
- oder mit Lösungen oder Dispersionen der Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und der Synergisten und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%,
- oder mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-

Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse% und nachfolgend mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze,

- oder mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, nachfolgend mit Lösungen oder Dispersionen der Synergisten, und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%,

Dabei werden die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt und die Imprägnierungsschritte erfolgen mit oder ohne Zwischentrocknung der teilimprägnierten lignocellulosischen Stoffe.

Beim Schmelzeimprägnierverfahren zur Herstellung der Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe werden erfindungsgemäß 60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosische Stoffe und 40 bis 10 Masse% eines an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammschutzmittelkonzentrats, bestehend aus 16 bis 60 Masse% Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, 16 bis 75 Masse% Melaminharzen, 0 bis 50 Masse% Synergisten und 0 bis 25 Masse% weiteren Additiven, wobei Flammschutzmittel chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert vorliegen, dadurch hergestellt, dass in Schmelzen von Melaminharzen bei 35 bis 130 °C Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und gegebenenfalls Synergisten dispergiert und partiell gelöst werden und nachfolgend die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe in den Mischungen dispergiert und schmelzeimprägniert werden, wobei durch Temperaturerhöhung auf 90 bis 170 °C eine partielle Aushärtung des Melaminharzes erfolgt, und wobei die weiteren Additive den Melaminharzen; den

Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt werden.

5 Beim Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren zur Herstellung der Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe werden erfindungsgemäß 60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosische Stoffen und 40 bis 10 Masse% eines an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammschutzmittelkonzentrats, bestehend aus 16 bis 60 Masse%

10 Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, 16 bis 75 Masse% Melaminharzen, 0 bis 50 Masse% Synergisten und 0 bis 25 Masse% weiteren Additiven, wobei, die Flammschutzmittel chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen
15 Stoffe trägerfixiert vorliegen, dadurch hergestellt, indem die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen mit Lösungen oder Dispersionen von Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert und die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe getrocknet
20 werden.

Die partikelförmigen und/ oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe werden bevorzugt durch Sprühen oder Tauchen

- entweder mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder
25 Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse% und gleichzeitig oder nachfolgend mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C: imprägniert, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen
30 lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C unter partieller Aushärtung der Melaminharze getrocknet, und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Synergisten als Feststoffe zugemischt,

- oder mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C getrocknet, und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Synergisten und Melaminharze als Feststoffe zugemischt,
- oder mit Lösungen und/oder Dispersionen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und Synergisten bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C getrocknet, und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Melaminharze als Feststoff zugemischt,

Dabei werden die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt und die Imprägnierungsschritte mit Zwischentrocknung oder ohne Zwischentrocknung der teilimprägnierten lignocellulosischen Stoffe erfolgen.

Die chemische Kopplung der Borat-Flammschutzmittel an die Melaminharze lässt sich während der Herstellung der Flammschutzmischung durch ATR-IR-Spektroskopie verfolgen. Unter starker Abnahme typischer Borat-Banden erfolgt eine Verschiebung von Melaminharz-Banden im IR-Spektrum.

Bei den Verfahrensvarianten zur Herstellung von Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe werden als Melaminharze bevorzugt höhermolekulare Melaminharzether mit Molmassenzahlenmitteln von 500 bis 50000 eingesetzt. Bevorzugt werden höhermolekulare veretherte Melaminharzkondensate, die durch Veretherung der Hydroxymethylaminogruppen der nichtveretherten Melaminharzkondensate durch C₁-C₈-Alkohole und/oder Polyole vom Typ Diole, Triole und/oder Tetrole mit Molmassen von 62 bis 20000 hergestellt worden sind.

Erfindungsgemäß sind ebenfalls Formmassen zur Herstellung von flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffen, bestehend aus 40 bis 95 Masse% der vorbeschriebenen Flammschutzmischung, 60 bis 5 Masse% Duromer-Prepolymeren vom Typ Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Guanidinharze, Cyanamidharze und/oder Anilinarze und 0,1 bis 10 Masse% Verarbeitungshilfsmitteln und/oder Hilfsstoffen, hergestellt durch trockenes Vormischen der Komponenten und gegebenenfalls nachfolgende Schmelzecompoundierung bei 100 bis 170 °C und Granulierung.

10. Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Phenolharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind Phenolharze auf Basis Phenol, C₁-C₉-Alkylphenolen, Hydroxyphenolen und/oder Bisphenolen.

15. Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Harnstoffharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind neben Harnstoff-Formaldehyd-Harzen ebenfalls Mischkondensate mit Phenolen, Säureamiden oder Sulfonsäureamiden.

20. Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Melaminharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind Kondensate aus Melamin und C₁-C₁₀-Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C₁-C₁₀-Aldehyd 1 : 1 bis 1 : 6 sowie deren partiellen Veretherungsprodukte mit C₁-C₁₀-Alkoholen.

25. Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Guanaminharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind Harze, die als Guanaminkomponente Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin enthalten.

Beispiele für Duomer-Prepolymere vom Typ Anilinharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind Anilinharze, die als aromatische Diamine neben Anilin ebenfalls Toluidin und/oder Xylidine enthalten können.

5

Geeignete Verarbeitungshilfsmittel, die in den Formmassen enthalten sein können, sind Gleitmittel vom Typ Zinkstearat, Calciumstearat und/oder Magnesiumstearat, Antihafmittel vom Typ Talkum, Aluminiumoxid, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, Kieselsäure und/oder Polytetrafluorethylenpulver und/oder thermoplastische Polymere als Fließverbesserer wie Polycaprolacton oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs.

10

Die Formmassen können als Hilfsstoffe Pigmente, UV-Absorber und/oder Radikalfänger enthalten.

15

Beispiele für geeignete Pigmente, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, sind Eisenoxid, Estergruppen-enthaltende Isoindolinpigmente, Anthracenfluoreszenzfarbstoffe, Carbazoldioxazin und Delta-Indanthron-Blaupigment.

20

Beispiele für geeignete UV-Absorber, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, sind 2-(2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-phenyl)-benzotriazol, 2,4-Dihydroxybenzophenon und Natrium-3-(2H-benzo-triazol-2-yl)-5-sec.butyl-4-hydroxybenzolsulfat.

25

Beispiele für geeignete Radikalfänger, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, sind Sebacinsäure-bis-[2,2,6,6-tetramethyl-1-(octyloxy)-4-piperidiny]ester, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny]sebacat, N,N'-(2-Hydroxyphenyl)ethandiamid und N,N'-Diformyl-N,N'-di-(1-oxylradikal-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-1,6-hexandiamin.

30

Weiterhin erfindungsgemäß sind flammgeschützte lignocellulosische Verbundstoffe, hergestellt durch Extrusion, Spritzguss oder Pressen der vorbeschriebenen Formmassen bei 100 bis 220 °C unter gleichzeitiger Aushärtung.

5

Die lignocellulosischen Verbundstoffe können bevorzugt als schwerentflammbare Halbzeuge und Formstoffe mit hoher Resistenz gegenüber Insektenbefall, Pilz- und Schimmelbefall und mit hoher Auswaschresistenz des Flammenschutzmittels für Anwendungen im Außeneinsatz auf dem Bau- und Freizeitsektor eingesetzt werden.

10

Die erfindungsgemäßen flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe sind schwer brennbar. Sie zersetzen sich bei hoher Temperatur sehr langsam und geben wenig brennbare und giftige Gase ab. Ohne äußere Flamme brennen sie nicht oder kaum von selbst weiter, die Wärmeabgabe bei der thermischen Zersetzung ist gering, sie glühen und glimmen kaum nach. Die flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe lassen sich nach DIN 4102 als schwer entflammbar (Klasse B1) einordnen.

15

In den erfindungsgemäßen flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffen haben die Flammenschutzmittel eine hohe Wasserbeständigkeit, da sie gegen Auswaschung geschützt sind, nur etwa 20 Masse% Flammenschutzmittel, die nicht trägerfixiert vorliegen, werden langsam ausgewaschen. Dadurch liegt in feuchter oder nasser Umgebung ein dauerhafter Flammenschutz vor.

20

Die flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe sind auf Grund des Gehalts an Borverbindungen in hohem Masse geschützt gegen Pilz- und Schimmelbefall. Da die Borverbindungen gegen Auswaschung geschützt sind, können die lignocellulosischen Verbundstoffe in feuchter oder nasser Umgebung verwendet werden.

25

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

1.1 Herstellung der Flammenschutzmischung nach dem Flüssigimprägnierverfahren

5

840 g Fichtenholzspäne (Partikelgröße 0,8 bis 3 mm, Restfeuchte 5 Masse%) werden im Schnellmischer (Fassungsvermögen 10 l) bei 500 U/min auf 95 °C erwärmt. Auf die bewegten Fichtenholzpartikel werden 870 g einer auf 95 °C erwärmten Lösung aus 40 g Melamin, 15 g Borax und 815 g Wasser innerhalb 20 min durch eine Düse aufgesprüht. Nachfolgend wird die Temperatur auf 120 °C erhöht, Trockenluft eingeblasen, und die imprägnierten Fichtenholzpartikel werden innerhalb von 90 min auf eine Restfeuchte von 2,5 Masse% getrocknet.

10

15

Nach Abkühlung der im ersten Imprägnierschritt behandelten Fichtenholzpartikel auf 40 °C werden auf die Fichtenholzpartikel im zweiten Imprägnierschritt 280 g einer Lösung aus 80 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 700, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 60 g Borsäure und 140 g Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2 : 1) innerhalb von 10 min durch eine Düse aufgesprüht.

20

25

Die mit Borsäure/Borax als Flammenschutzmittel, Melaminharz, und Melamin als Synergist imprägnierten Fichtenholzpartikel werden bei 60 °C in einem Trockenluftstrom unter Entfernung von Wasser und Methanol bis auf eine Restfeuchte von 2 Masse% getrocknet, wobei eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharzes erfolgt.

30

ATR/IR – Untersuchungen des Trockenrückstandes der Imprägnierlösungen zeigen anhand der Abnahme typischer B-O-H – Banden, Verschiebung der B-O – Banden und Abnahme der N-H – Banden im Methyl-veretherten Melaminharz eine chemische Kopplung der Borsäure an das Methyl-veretherte Melaminharz.

1.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

1050 g der in 1.1. hergestellten Flammenschutzmischung werden mit 250 g eines
5 granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Oligocaprolacton, mittlere Molmasse 900, verethertes Melaminharzoligomer, mittlere Molmasse 5000, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 10 Mol% der Methylolgruppen sind mit Oligocaprolacton verethert), und 100 g Verarbeitungshilfsmittel (Mischung aus 92 g Polycaprolacton, 10 Molmasse 38000, und 8 g Zinkstearat) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 115 °C compoundiert und granuliert.

Die hergestellten Formmassen werden bei 165 °C/50 bar zu 15-mm und 30-mm Verbundstoff-Platten 150 x 150 mm verpresst.

1.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

Zur Ausprüfung des Brandverhaltens werden aus der Verbundstoff-Platte ausgefräste Prüfkörper ausgeprüft. Die Prüfkörper brennen nach 60 s
20 Beflammung mit der Prüf Flamme nicht weiter (selbstverlöschend). Die Prüfkörper glühen nach Entfernen der Prüf Flamme nicht nach. Die Verkohlung ist im Gegensatz zu Verbundstoff-Prüfkörpern, bei denen die Fichtenspäne nicht durch Imprägnierung behandelt wurden, deutlich verlangsamt. Der lignocellulosische Verbundstoff kann nach DIN 4102 in B1 eingestuft werden.

Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammenschutzmischung werden Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach 24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung
30 photo-metrisch ermittelt.

Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
------------------------	----	----	-----	-----

Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen	11,2	16,0	19,4	20,1
-------------------------------------	------	------	------	------

5 auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)

10 Rd. 20 Masse% der Borverbindungen liegen im Verbundstoff nur schwach gebunden vor und werden bei langen Extraktionszeiten aus dem Verbundstoff herausgelöst, rd. 80 Masse% der Borverbindungen liegen stabil im Verbundstoff träger-fixiert gebunden vor.

Beispiel 2

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, jedoch werden im ersten

15 Imprägnierschritt 870 g einer auf 95 °C erwärmten Lösung aus 40 g Melamin und 830 g Wasser innerhalb 20 min durch eine Düse aufgesprüht. Im zweiten Imprägnierschritt werden 280 g einer Lösung aus 80 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1200, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 60 g Borsäure und 140 g einer Mischung
20 aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2 : 1) innerhalb von 10 min durch eine Düse aufgesprüht.

Die Extraktion von Prüfkörpern, die aus der in Beispiel 2 hergestellten
Flammschutzmischung und granuliertem Melaminharz-Prepolymer hergestellt
25 wurden, führt zu folgenden Ergebnissen:

Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
------------------------	----	----	-----	-----

Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen	10,5	14,2	17,1	17,7
-------------------------------------	------	------	------	------

30 auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)

Beispiel 3

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, jedoch werden im ersten Imprägnierschritt 180 g einer auf 95 °C erwärmten Lösung aus 40 g Harnstoff, und 15 g Borax in 125 g Wasser innerhalb 20 min durch eine Düse aufgesprüht. Im zweiten Imprägnierschritt werden 280 g einer Lösung aus 80 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1200, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 60 g Borsäure und 140 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2:1) innerhalb von 10 min durch eine Düse aufgesprüht.

Die Extraktion von Prüfkörpern, die aus der in Beispiel 3 hergestellten Flammenschutzmischung und granuliertem Melaminharz-Prepolymer hergestellt wurden, führt zu folgenden Ergebnissen:

Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	14,1	19,0	22,9	23,7

Beispiel 4

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, jedoch werden im ersten Imprägnierschritt 140 g einer auf 95 °C erwärmten Lösung aus 40 g Harnstoff in 100 g Wasser innerhalb 20 min durch eine Düse aufgesprüht. Im zweiten Imprägnierschritt werden 280 g einer Lösung aus 80 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1200, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 60 g Borsäure und 140 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2 : 1) innerhalb von 10 min durch eine Düse aufgesprüht.

Die Extraktion von Prüfkörpern, die aus der in Beispiel 4 hergestellten Flamm-schutzmischung und granuliertem Melaminharz-Prepolymer hergestellt wurden, führt zu folgenden Ergebnissen:

5	Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
	Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	12,7	17,6	21,0	21,8

10 Beispiel 5

5.1 Herstellung der Flammschutzmischung nach dem Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren

- 15 60 g Borsäure werden in 280 g einer Lösung aus 40 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1500, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 2,5, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 40 g Hexamethylmethylolelamin und 200 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 5 : 2) unter Erwärmen bei 45 °C gelöst. Die Lösung wird im Schnellmischer
- 20 (Fassungsvermögen 10 l) bei 55 °C und 450 U/min auf eine bewegte Mischung aus 770 g Kiefernholzspänen (Partikelgrösse 0,4 bis 2,5 mm, Restfeuchte 10 Masse%) und 143 g Flachsfasern (Länge 1 bis 15 mm, mittlerer Durchmesser 0,07 mm, Rest-feuchte 10 Masse%) aufgesprüht.
- 25 Nachfolgend werden 30 g Melaminharz-verkapseltes Ammoniumpolyphosphat (mittlere Partikelgrösse 20 µm) in den Mischer dosiert, die Temperatur auf 75 °C erhöht, Trockenluft eingeblasen, und die imprägnierten Lignocellulosepartikel auf eine Restfeuchte von 2,0 Masse% getrocknet, wobei eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharzes erfolgt.

30

ATR/IR – Untersuchungen des Trockenrückstands der Imprägnierlösung zeigen, anhand der Abnahme typischer B-O-H – Banden, Verschiebung der B-O – Banden

und Abnahme der N-H – Banden im Methyl-veretherten Melaminharz eine chemische Kopplung der Borsäure an das Methyl-veretherte Melaminharz.

5.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

1075 g der in 5.1. hergestellten Flammenschutzmischung werden mit 350 g eines granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Polyethylenglycol, mittlere Molmasse 1000, verethertes Melaminharz-oligomer, mittlere Molmasse 5000, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3,5, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 18 Mol% der Methylolgruppen sind mit Polyethylenglycol verethert), und 75 g Verarbeitungshilfsmittel (Mischung aus 57 g Polycaprolacton, Molmasse 38000, und 18 g Polycaprolacton, Molmasse 2000) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 110 °C compoundiert und granuliert.

Die hergestellten Formmassen werden bei 165 °C/60 bar zu 15 mm Verbundstoff-Platten 150 x 150 mm verpresst.

5.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammenschutzmischung werden Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach 24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung photometrisch ermittelt.

Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	10,8	14,4	17,1	17,6

Beispiel 6

6.1 Herstellung der Flammenschutzmischung nach dem Flüssigimprägnierverfahren

5

900 g Fichtenholzspäne (Partikelgröße 0,8 bis 3 mm, Restfeuchte 10 Masse%) werden im Schnellmischer (Fassungsvermögen 10 l) bei 700 U/min auf 70 °C erwärmt. Auf die bewegten Fichtenholzpartikel wird eine Lösung aus 45 g Dinatriumoctaborat, 30 g Harnstoff und 10 g Borsäure in 160 g Wasser bei 70 °C aufgesprüht. Unmittelbar nachfolgend werden 205 g einer auf 70 °C erwärmten Lösung aus 90 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1200, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), in 115 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2 : 1) aufgesprüht, und die imprägnierten Fichtenholzspäne bei 110 °C in einem Trockenluftstrom unter Entfernung von Wasser und Methanol bis auf eine Restfeuchte von 2 Masse% getrocknet, wobei eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharzes erfolgt.

10

15

20

ATR/IR – Untersuchungen des Trockenrückstands der Imprägnierlösungen zeigen anhand der Abnahme typischer B-O-H – Banden, Verschiebung der B-O – Banden und Abnahme der N-H – Banden im Methyl-veretherten Melaminharz eine chemische Kopplung der Borsäure an das Methyl-veretherte Melaminharz.

6.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

25

30

1090 g der in 7.1. hergestellten Flammenschutzmischung werden mit 320 g eines granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Polycaprolacton, trifunktionell, mittlere Molmasse 2000, verethertes Melaminharz-oligomer, mittlere Molmasse 6500, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3,5, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 15 Mol% der Methylolgruppen sind mit Polycaprolacton

verethert) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 110 °C compoundiert und granuliert.

Die hergestellten Formmassen werden bei 170 °C/65 bar zu 15 mm Verbundstoff-
5 Platten 150 x 150 mm verpresst.

6.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammenschutzmischung werden
10 Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach 24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung photometrisch ermittelt.

Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

15	Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
	Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	14,2	18,5	22,8	23,7

Beispiel 7

7.1 Herstellung der Flammenschutzmischung nach dem Flüssigimprägnier- Feststoffmischverfahren

60 g Borsäure, 6 g Boraxdecahydrat und 75 g eines Methyl-veretherten
25 Melaminharzes (mittlere Molmasse 1500, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 2,5, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar) werden in 250 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 1 : 2) unter Erwärmen bei 60 °C gelöst. Die Lösung wird im Schnellmischer (Fassungsvermögen 10 l) bei 60 °C und 600 U/min auf eine bewegte Mischung aus 800 g Kiefernholzspänen (Partikelgröße 0,4
30 bis 2,5 mm, Restfeuchte 10 Masse%) und 110 g Hanffasern (Länge 1,5 bis 18 mm, mittlerer Durchmesser 0,06 mm, Restfeuchte 10 Masse%) innerhalb von 15 min aufgesprüht.

Nachfolgend werden 35 g Melamincyanurat (mittlere Partikelgröße 15 µm) in den Mischer bei 1200 U/min dosiert, die Temperatur auf 90 °C erhöht, Trockenluft eingeblassen, und die imprägnierten Lignocellulosepartikel auf eine Restfeuchte von 2,0 Masse% getrocknet, wobei eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharzes erfolgt.

ATR/IR – Untersuchungen des Trockenrückstandes der Imprägnierlösung zeigen anhand der Abnahme typischer B-O-H – Banden, Verschiebung der B-O – Banden und Abnahme der N-H – Banden im Methyl-veretherten Melaminharz eine chemische Kopplung der Borsäure an das Methyl-veretherte Melaminharz.

7.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

1085 g der in 7.1. hergestellten Flammenschutzmischung werden mit 220 g eines granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Triethylen-glycol verethertes Melaminharz-oligomer, mittlere Molmasse 3000, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 7 Mol% der Methylolgruppen sind mit Triethylenglycol verethert), und 75 g Verarbeitungshilfsmittel (Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs, Molmassengewichtsmittel 6500, Vinylacetatgehalt 16 Masse%) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 110 °C compoundiert und granuliert.

Die hergestellten Formmassen werden bei 165 °C/60 bar zu 15-mm Verbundstoff-Platten 150 x 150 mm verpresst.

7.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammenschutzmischung werden Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach

24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung photometrisch ermittelt.

Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

5	Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
	Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	12,8	17,8	21,8	22,4

10 Beispiel 8

8.1 Herstellung der Flammenschutzmischung nach dem Schmelze-imprägnierverfahren

15 In einem Brabender-Knetter (Fassungsvolumen 500 ml) werden 85 g eines granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Bis(hydroxyethyl)terephthalat verethertes Melaminharz-oligomer, mittlere Molmasse 4500, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3,2, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 22 Mol% der Methylolgruppen sind mit Bis(hydroxyethyl)terephthalat verethert) bei 85
 20 °C aufgeschmolzen und in die Schmelze 25 g Borsäure, 12 g Borax und 6 g Melamin dosiert und 10 min mit der Melaminharzschmelze homogenisiert. Nachfolgend werden in die Schmelze 260 g Eichenholzpartikel (mittlerer Durchmesser 0,35 mm, Restfeuchte 1,0 Masse%) dosiert und zur Imprägnierung mit der Schmelze 8 min bei 85 °C geknetet. Durch Temperaturerhöhung auf 105
 25 °C und 4 min Kneten erfolgt eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharz-oligomers. Die Flammenschutzmischung wird ausgetragen und nach dem Erstarren in einer Schneidmühle vermahlen.

30 8.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

400 g der in 8.1. hergestellten Flammenschutzmischung werden mit 100 g eines gemahlenden Phenolnovolaks (mittlere Molmasse 720, Molverhältnis Phenol/Formaldehyd 1 : 0,68) und 25 g Polycaprolacton (Molmasse 38000) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 120 °C compoundiert und granuliert.

- 5 Die hergestellten Formmassen werden bei 180 °C/50 bar zu 15-mm Composite-Platten 150 x 150 mm verpresst.

8.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

- 10 Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammenschutzmischung werden Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach 24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung photometrisch ermittelt.

- 15 Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

Extraktionszeit (Std.)	24	48	120	240
Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)	12,8	15,9	21,8	22,6

Patentansprüche

- 5 1. Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe;

gekennzeichnet durch,

10 -60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosische
Stoffe und

-40 bis 10 Masse% eines an und/oder in die partikelförmigen und/oder
faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten
Flammschutzmittelkonzentrats, mit

15 16 bis 60 Masse% Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder
deren Salze, und

16 bis 75 Masse% Melaminharzen,

20 wobei die Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze
chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die
Flammschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der
partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert
vorliegen.

- 25 2. Flammschutzmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass
das an und/oder in die partikelförmigen und/oder faserförmigen
lignocellulosischen Stoffe trägerfixierte Flammschutzmittelkonzentrat weiterhin
bis zu 50 Masse% Synergisten und/oder bis zu 25 Masse% weitere Additive
30 aufweist.

3. Flammschutzmischung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe

Späne, Fasern und/oder Granulatpartikel aus Nadel- und/oder Laubhölzern, Regeneratcellulosefasern, Papierfasern, Baumwollfasern und/oder Bastfasern aus Flachs, Hanf, Jute, Ramie, Sisal oder Kenaf sind.

- 5 4. Flammenschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Melaminharze partiell oder vollständig mit C_1 - C_{18} -Monoalkoholen, Dialkoholen und/oder Polyalkoholen veretherte Polykondensate aus Melamin und C_1 - C_8 -Aldehyden, bevorzugt aus Melamin und Formaldehyd, sind.
- 10 5. Flammenschutzmischung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Melaminharze höhermolekulare Melaminharzether mit Molmassenzahlenmitteln von 500 bis 50.000 sind.
- 15 6. Flammenschutzmischung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, Borsäure, Metaborsäure, Natriumtetraborat, Natriumoctaborat und/oder Ammoniumpentaborat sind, wobei das Molverhältnis $B_2O_3:Na_2O$ 1:0 bis 2:1 beträgt.
- 20 7. Flammenschutzmischung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Synergisten Harnstoff, Melamin, Melamincyanurat, nichtveretherte Melaminharzvorkondensate, partiell veretherte Melaminharzvorkondensate, Cyanursäure und/oder Phosphorsalze vom Typ Natriumphosphate, Mono-ammoniumphosphate und/oder Ammoniumpolyphosphate sind, wobei der Anteil der Phosphorsalze, bezogen auf die Gesamtsumme der Synergisten, 0 bis 60 Masse% beträgt.
- 25 8. Flammenschutzmischung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die weiteren Additive
- 30

Hydrophobierungsmittel, Imprägnierhilfsmittel und/oder Fixierhilfsmittel für Flammenschutzmittel sind.

- 5 9. Verfahren zur Herstellung eines schwer entflammaren lignocellulosischen Verbundstoffes mit einer Flammschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüchen 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

10 der Verbundstoff nach einem Flüssigimprägnierverfahren hergestellt wird, bei dem die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen mit Lösungen oder Dispersionen von Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert werden, und die mit
15 Flammschutzmittelkonzentraten imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C unter partieller Aushärtung der Melaminharzen getrocknet werden.

- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, die die Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und
25 gegebenenfalls Synergisten gelöst oder dispergiert enthalten; imprägniert werden.

- 30 11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen oder Dispersionen der Synergisten, und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem

Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, die die Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze gelöst oder dispergiert enthalten; imprägniert werden.

- 5 12. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen oder Dispersionen der Flammenschutzmittel und der Synergisten und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, imprägniert werden.
- 10
13. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit
15 Lösungen oder Dispersionen der Flammenschutzmittel und der Synergisten und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%; imprägniert werden.
- 20
14. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit
25 Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse% und nachfolgend mit Lösungen der Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, imprägniert werden.
- 30
15. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen der Flammenschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, nachfolgend mit Lösungen oder Dispersionen der Synergisten, und

nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, imprägniert werden.

5

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammenschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt werden.

10

17. Verfahren zur Herstellung eines schwer entflammaren lignocellulosischen Verbundstoffes mit einer Flammschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,

15

dadurch gekennzeichnet, dass

20

die Flammschutzmischung nach einem Schmelzeimprägnierverfahren hergestellt wird, bei dem in Schmelzen von Melaminharzen bei 35 bis 130 °C Flammenschutzmittel dispergiert und partiell gelöst werden, und nachfolgend die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe in den Mischungen dispergiert und schmelzeimprägniert werden,

25

wobei durch Temperaturerhöhung auf 90 bis 170 °C eine partielle Aushärtung des Melaminharzes erfolgt, und wobei die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammenschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt werden.

30

18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei dem Schmelzeimprägnierverfahren in den Schmelzen von Melaminharzen bei 35

bis 130 °C neben den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und auch Synergisten dispergiert und partiell gelöst werden.

- 5 19. Verfahren mit einer Flammschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

10 der Verbundstoff nach einem Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren hergestellt wird, bei dem die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen mit Lösungen oder Dispersionen von Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert und die imprägnierten
15 partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe getrocknet werden.

- 20 20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C₁-C₈-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharze von 10 bis 60 Masse% und gleichzeitig oder nachfolgend mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C
25 imprägniert, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C unter partieller Aushärtung der Melaminharze getrocknet, und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Synergisten als Feststoffe zugemischt werden.

- 30 21. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit

Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert werden, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C getrocknet und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Synergisten und Melaminharze als Feststoffe zugemischt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen und/oder Dispersionen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und Synergisten bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert werden, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C getrocknet und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Melaminharze als Feststoff zugemischt werden.

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt werden.

24. Formmassen zur Herstellung von flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffen,

hergestellt durch

trockenes Vormischen der Komponenten

-40 bis 95 Masse% Flammschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,

-5 bis 60 Masse% Duomer-Prepolymeren vom Typ Phenolharze,
Harnstoffharze, Melaminharze, Guanidinharze, Cyanamidharze und/oder
Anilinharze und
-0,1 bis 10 Masse% Verarbeitungshilfsmitteln und/oder Hilfsstoffen,
5 und Granulierung.

10 25. Formmassen nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass die
Herstellung durch eine dem trockenen Vormischen der Komponenten
nachfolgende Schmelzecompoundierung bei 100 bis 170 °C und Granulierung
erfolgt.

15 26. Flammgeschützte lignocellulosische Verbundstoffe, **hergestellt durch**
Extrusion, Spritzguss oder Pressen der Formmassen nach Anspruch 24 oder
25 und Aushärtung.

20 27. Verwendung der lignocellulosischen Verbundstoffe nach Anspruch 26 als
schwerentflammbare Halbzeuge und Formstoffe für Anwendungen im
Außeneinsatz auf dem Bau- und Freizeitsektor.

Zusammenfassung

Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe

5 Die Erfindung betrifft eine Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe aus 60 bis 90 Masse% partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen und 40 bis 10 Masse% eines an und/oder in die
10 partikelförmigen und/ oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammschutzmittel-Konzentrats, bestehend aus Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, Melaminharzen und gegebenenfalls Synergisten und weiteren Additiven, wobei die Flammschutzmittel chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammschutzmittel-Konzentrate an und/oder in der
15 Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert vorliegen.

Die Herstellung der Flammschutzmischung kann nach einem Flüssigimprägnierverfahren, einem Schmelzeimprägnierverfahren und einem Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren erfolgen.

20 Flammgeschützte lignocellulosische Verbundstoffe lassen sich durch Schmelzeverarbeitung von Mischungen aus 40 bis 95 Masse% Flammschutzmittel und 60 bis 5 Masse% Duromer-Prepolymeren unter Aushärtung der Duromeren herstellen.

25 Die lignocellulosischen Verbundstoffe besitzen als schwerentflammbare Halbzeuge und Formstoffe eine hohe Resistenz gegenüber Insektenbefall, Pilz- und Schimmelbefall sowie eine hohe Auswaschresistenz der Flammschutzmischung und sind bevorzugt für Anwendungen im Außeneinsatz auf
30 dem Bau- und Freizeitsektor geeignet.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/014748

International filing date: 17 December 2004 (17.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 103 61 878.3
Filing date: 19 December 2003 (19.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 14 February 2005 (14.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.